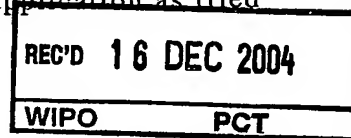


日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出願年月日 2003年10月24日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-364892  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-364892]

出願人 日本原子力研究所  
Applicant(s): 住友電工ファインポリマー株式会社

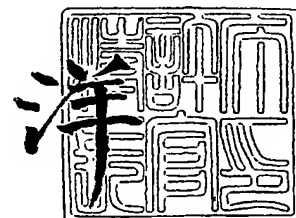
Best Available Copy  
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 15263  
【提出日】 平成15年10月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L101/16  
【発明者】  
    【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内  
    【氏名】 長澤 尚胤  
【発明者】  
    【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内  
    【氏名】 八木 敏明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内  
    【氏名】 吉井 文男  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地 住友電工ファインポリマー株式会社内  
    【氏名】 金澤 進一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地 住友電工ファインポリマー株式会社内  
    【氏名】 川野 清  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地 住友電工ファインポリマー株式会社内  
    【氏名】 中谷 吉弘  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004097  
    【氏名又は名称】 日本原子力研究所  
【特許出願人】  
    【識別番号】 599109906  
    【氏名又は名称】 住友電工ファインポリマー株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072660  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大和田 和美  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 045034  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0205782

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

全重量の 95 重量%以上 99 重量%以下が生分解性脂肪族ポリエステルからなり、該生分解性脂肪族ポリエステルのゲル分率（ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量）が 75%以上 95%以下となる架橋構造としていることを特徴とする生分解性を有する耐熱性架橋物。

**【請求項 2】**

上記生分解性脂肪族ポリエステル 100 重量%に対して、アリル基を有するモノマーが 1.2～5 重量%配合されている請求項 1 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

**【請求項 3】**

上記生分解性脂肪族ポリエステルはポリ乳酸で、上記アリル基を有するモノマーはトリアリルイソシアヌレートあるいはトリアリルシアヌレートからなる請求項 1 または請求項 2 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

**【請求項 4】**

融点が 150℃～200℃、融点近傍の高温下における抗張力 20～100 g/mm<sup>2</sup> で且つ伸び率が 100～30%である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

**【請求項 5】**

生分解性脂肪族ポリエステル 100 重量%にアリル基を有するモノマー 1.2～3 重量%を混練し、この混練物を所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して橋架け反応を生じさせて、上記生分解性脂肪族ポリエステルのゲル分率が 75%以上 95%以下に架橋させていることを特徴とする生分解性を有する耐熱性架橋物の製造方法。

**【請求項 6】**

上記電離性放射線の照射量を 20 kGy 以上 100 kGy 以下としている請求項 5 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の耐熱性架橋物を製造している請求項 5 または請求項 6 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性を有する耐熱性架橋物およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は生分解性を有する耐熱性架橋物およびその製造方法に関し、フィルム、容器、筐体などの構造体や部品等、プラスチック製品が利用される分野において利用でき、特に高温環境下で使用される部品として好適に用いられ、使用後の廃棄処理問題の解決を図るための生分解性製品或いは部品として利用されるものである。

【背景技術】

【0002】

現在、多くのフィルムや容器に利用されている石油合成高分子材料は、その原料の枯渇、及び加熱廃棄処理に伴う熱及び排出ガスによる地球温暖化、更に燃焼ガス及び燃焼後残留物中の毒性物質による食物や健康への影響、及び廃棄埋設処理地の確保など、様々な社会的な問題が懸念されている。

【0003】

これらの問題に対して、デンプンやポリ乳酸を代表とするなどの生分解性高分子は、前記石油合成高分子の廃棄処理の問題点を解決する材料として従来から注目されてきた材料である。

生分解性高分子は、石油合成高分子に比べて、燃焼に伴う熱量が少なく自然環境での分解再合成のサイクルが保たれる等、生態系を含む地球環境に悪影響を与えない。その中でも、強度や加工性の点で、石油合成高分子に匹敵する特性をもつ脂肪族ポリエステル系の樹脂は、近年注目を浴びてきた素材である。特に、ポリ乳酸は、植物から供給されるデンプンから作られ、近年の大量生産によるコストダウンで他の生分解性高分子に比べて非常に安価になりつつある点から、現在その応用について多くの検討がなされている。

【0004】

ポリ乳酸は、その特性の面から見ても汎用の石油合成高分子に匹敵する加工性、強度を持つことから、その代替材料に最も近い生分解性樹脂である。またアクリル樹脂に匹敵する透明性から、その代替や、ヤング率が高く形状保持性がある点からは電気機器の筐体等のABS樹脂の代替等、様々な用途への応用が期待されている。

【0005】

しかしながら、ポリ乳酸は60℃近辺と比較的低い温度にガラス転移点をもち、その温度前後で所謂ガラス板が突然ビニル製のテーブルクロスになってしまうというほどに、ヤング率が激減し、もはや低温時の形状を維持することが困難になるという、致命的な欠点を持つ。

かつ、160℃と比較的高い融点に達するまでは溶融しないポリ乳酸の結晶部分が、大きな塊状を示さない微結晶であり、通常の結晶化度では結晶部分だけで全体の強度を支えるような構造になりにくいことも激しいヤング率変化の一因ではあるが、非結晶の部分が自由に動くようになる温度であるガラス転移点前後でその変化が起こることから、非結晶部分が60℃以上で殆ど分子間の相互作用を失うことに大きな原因があると言える。

【0006】

耐熱性を改善するため、放射線を照射して架橋構造とすることは、従来より知られている。例えば、汎用樹脂である100℃付近で溶融するポリエチレンに対して100kGy程度の放射線を照射することで耐熱性ポリエチレンが得られている。また、ポリマー単独では分解しやすい材料や架橋効率が低い材料では、反応性の高い多官能性モノマーを添加すると放射線による架橋を促進できることも知られている。

なお、生分解性ポリマーについての耐熱性改善については、ポリ乳酸では放射線を照射しただけでは分解のみが生じ、有効な架橋が得られないことが知られている。

また、生分解性ポリマーに多官能性モノマーを添加する場合、通常、全体の5重量%以上の高濃度で添加されるが、高濃度に多官能性モノマーが添加された生分解性材料に放射線を照射しても100%反応させることは難しく、未反応モノマーがモノマーに残留して

架橋効率が悪くなり、加熱により容易に変形し、耐熱性が悪くなる問題がある。

一般に、生分解性材料はその99%以上が微生物の働きにより分解されるものとして分類されるため、多官能性モノマーを用いる架橋技術を生分解性材料について適用する場合には、多官能性モノマーの濃度によっては生分解性材料の範疇から外れることとなる。

#### 【0007】

一方、医療用途で用いられる生分解性材料として、特開2002-114921号公報(特許文献1)および特開2003-695号公報(特許文献2)で、耐熱性の改良ではなく、滅菌のために放射線を照射することが開示されている。

即ち、特許文献1では、生分解性ポリマーにトリアリルイソシアヌレート等のフリーラジカルスカベンジャーを添加することで、加熱成形および放射線滅菌した後の重量平均分子量低下が初期の30%以下に抑制される組成物が提供されている。

特許文献2では、生体内で利用されるコラーゲン、ゼラチン、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等の高分子にトリアリルイソシアヌレート等の多官能性トリアジン化合物を含有させ、放射線を照射することで滅菌可能とした医用材料が提供されている。

特許文献1および2の組成物は、生分解ポリマーの熱成形時の熱履歴および放射線照射による滅菌過程での生分解性ポリマーの分子量低下を抑制するため、多官能性モノマーを添加している。

#### 【0008】

特許文献1ではフリーラジカルスカベンジャーの添加量が生分解性ポリマー100重量%に対して0.01重量%からの添加が好ましいとされ、かつ、実施例ではポリ乳酸100重量%に対して、フリーラジカルスカベンジャーとしてトリアリルイソシアヌレートを0.2重量%で添加され、 $\gamma$ 線が20kGyで照射されている。

しかしながら、トリアリルイソシアヌレートの添加量が0.2重量%であると、 $\gamma$ 線を20kGy照射しても、本発明者の追試によれば、橋架け反応作用は殆ど発生せず、よって、ゲル分率は3%未満であり、よって、殆ど架橋構造とはならず、耐熱性を付与することはできない。

特許文献2では、生分解性ポリマーにトリアリルイソシアヌレート等からなる多官能性トリアジン化合物を0.01重量%から添加されることが記載され、実施例ではポリ乳酸にトリアリルイソシアヌレートを1重量%を添加し、25kGyで照射し、ゲル分率を67%としていることが開示されている。しかしながら、ゲル分率67%では、ポリ乳酸のガラス転移温度の60℃付近を越えた高温雰囲気下においては変形が生じやすく形状保持力が弱く、耐熱性が劣る点は改善されていない。

【特許文献1】特開2002-114921号公報

【特許文献2】特開2003-695号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明は上記問題に鑑みてなされたもので、耐熱性に優れた生分解性樹脂を提供することを課題としている。具体的には、ガラス転移点以上で激しく低下する形状保持性を改良するとともに、工業生産性にも優れ、さらに透明性や表面光沢感を損なわないポリ乳酸組成物およびその製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明者は、上記問題について鋭意研究を重ねた結果、生分解性脂肪族ポリエステルにアリル系モノマーを混合し、放射線照射等により、一定条件以上の分子同士の架橋を行うことでこの問題を解決できることを見出した。特に、従来は放射線崩壊型で一般的なモノマーでは架橋しないと考えられてきたポリ乳酸について、アリル系モノマーにて非結晶部分を十分に架橋させることで、その高温における形状保持性を大きく改善できることを知見した。

#### 【0011】

上記知見に基づいて、第1の発明として、全重量の95重量%以上99重量%以下が生分解性脂肪族ポリエステルからなり、該生分解性脂肪族ポリエステルのゲル分率（ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量）が75%以上95%以下となる架橋構造であることを特徴とする生分解性を有する耐熱性架橋物を提供している。

**【0012】**

上記ゲル分率の測定は、フィルムの所定量を200メッシュの金網に包み、クロロホルム溶剤の中で48時間煮沸し、溶解したゾル分を除き金網中に残ったゲル分を50℃で24時間乾燥しその重量を求められ、ゲル分率は次式により算出している。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{ゲル分乾燥重量}) / (\text{初期乾燥重量}) \times 100$$

**【0013】**

上記のように、本発明の生分解性を有する耐熱性架橋物は、主たる成分を生分解性脂肪族ポリエステルからなるポリマーのゲル分率を75%以上とし、75%以上を架橋構造として、ポリマー内に無数の三次元網目構造を生成しているため、ポリマーのガラス転移温度以上でも変形しない耐熱性を持たせることができる。よって、生分解性材料の欠陥であった耐熱性を改善でき、従来の石油合成高分子からなる樹脂製品と同様の形状保持性を備え、その代替品として利用でき、かつ、生分解性を有するため、廃棄処理問題を解決することができる。

**【0014】**

上記生分解性脂肪族ポリエステルに対して架橋反応を促進するため、アリル基を有するモノマーを、生分解性脂肪族ポリエステル100重量%に対して1.2～5重量%配合している。なお、3重量%でも架橋反応を促進することができるため、1.2～3重量%が好ましい。

特に、上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、上記アリル基を有するモノマーとしてトリアリルイソシアヌレートあるいはトリシアヌレートを用いることが好ましい。

**【0015】**

即ち、本発明の本来の目的は、様々な特性において汎用石油合成高分子と同等の特性を持ち、それを代替しうる生分解性を提供することにある。したがって、本発明の目的に供される生分解性脂肪族ポリエステルは、例えば、ポリ乳酸、そのL体、D体、または混合物、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが上げられる。これらを単独あるいは2種類以上を混合して利用可能であるが、コスト面や特性面からは、特にポリ乳酸類が適している。

**【0016】**

さらに、これらへの添加物として、柔軟性を向上させる目的で、グリセリンやエチレングリコール、トリアセチルグリセリンなどの常温では液状の可塑剤、あるいは常温では固形の可塑剤としての、ポリグルコール酸やポリビニルアルコール等の生分解性樹脂、あるいはポリ乳酸に少量の他の生分解性脂肪酸ポリエステルの可塑剤として添加することは加は可能であるが、本発明においては必須ではない。

**【0017】**

脂肪族ポリエステルに混合するモノマーとしては、一分子内に二つ以上の二重結合を持つアクリル系およびメタクリル系のモノマー、例えば1,6ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート（以下、TMPと記す）などでも効果はあるが、比較的低濃度で高い架橋度を得るには、次に挙げるアリル基を有するモノマーが有効である。

**【0018】**

トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメタアリルシアヌレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジアクリルクロレンテート、アリルアセテート、アリルベンゾエート、アリルジプロピルイソシナヌレート、アリルオクチルオキサレート、アリルプロピルフタレート、ピチルアリルマレート、ジアリルアジペート、ジアリルカーボネート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド

、ジアリルフマレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルフタレート、ジアリルプロピルイソシアヌレート、ジアリルセバセート、ジアリルサクシネート、ジアリルテレフタレート、ジアリルタトレート、ジメチルアリルフタレート、エチルアリルマレート、メチルアリルフマレート、メチルメタアリルマレート。

#### 【0019】

特にその中でも望ましいのは、トリアリルイソシアヌレート（以下、TAICと記す）、トリメタアリルイソシアヌレート（以下TMAIC）である。特にTAICはポリ乳酸に対する効果が高い。また、TAIC、TMAICと、加熱によって相互に構造変換しうる、トリアリルシアヌレートおよびトリメタアリルシアヌレートも実質的に効果は同様である。

#### 【0020】

添加する上記モノマーは生分解性ポリマー100重量%に対して、0.5重量%以上で架橋が認められるが、本発明の目的である高温時の強度向上効果が確実なゲル分率75%以上を達成するためには、モノマー濃度は1.0重量%では十分ではなく、1.2重量%以上必要である。但し、3重量%以上に増やしても効果の差は余りなく、5重量%以上では効果に殆ど差がない。生分解性プラスチックとしての使用を勘案すれば、分解が確実な多糖類を多くすることが望ましく、従って、モノマーの配合量は前記の1.2～5重量%、好ましくは1.2～3重量%の範囲である。。

#### 【0021】

本発明にかかわる生分解性架橋物は、その融点が150℃以上～200℃以下、融点近傍の高温下における抗張力20～100 g/mm<sup>2</sup>で且つ伸び率が100～30%で伸びが小さく抗張力が大としている。

上記のように、融点近傍の高温下において、伸び率を小さく抗張力を大として、変形しにくくしているため、高温時において形状保持力を備え、耐熱性を高めることができるため、工業上や実用品上において汎用しえるものとなる。

#### 【0022】

第2の本発明は、上記した生分解性架橋物を製造する方法として、生分解性脂肪族ポリエステル100重量%にアリル基を有するモノマー1.2～5重量%を混練し、この混練物を加熱加圧でプレスした後急冷して所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して橋架け反応を生じさせて、上記生分解性脂肪族ポリエステルの全重量の75%以上を架橋させている生分解性を有する耐熱性架橋物の製造方法を提供している。

#### 【0023】

電離性放射線の照射量はモノマーの濃度にも多少依存し、5～10 kGyでも架橋は認められるが、橋架け効果および高温時の強度向上効果が出てくるのは20 kGy以上で、より望ましくは効果が確実な30 kGy以上である。また、脂肪族ポリエステルとして好ましいポリ乳酸は、樹脂単独では放射線で崩壊する性質を持つため、必要以上の照射は架橋とは逆に分解を進行させることになる。したがって、照射量は150 kGy程度までで、好ましくは100 kGy以下である。好ましくは20 kGy～50 kGyである。

この電離性放射線としてγ線、エックス線、β線或いはα線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60によるγ線照射や電子加速器による電子線が好ましい。

#### 【0024】

具体的には、脂肪族ポリエステルが、加熱により軟化する温度に加熱した状態か、或いはクロロホルムやクレゾール等に溶解しうる溶媒中に溶解・分散した状態とする。次にここにアリル基を有するモノマーを添加し、これらをできるだけ均一に混合する。その後、再び加熱などにより軟化させて所望の形状に成形する。この成形は、その加熱軟化あるいは溶媒に溶解した状態のまま続けて成形を行ってもよいし、一旦冷却あるいは溶媒を乾燥除去したから再び加熱軟化させて射出成形などで所望の形状に成形してもよい。

ついで、上記成形品に電離性放射線を照射して橋架け反応を発生させている。

#### 【0025】

なお、架橋構造とするために、電離性放射線の照射しているが、化学開始剤を混合して橋かけ反応を発生させても良い。

この場合、生分解性材料にその融点以上の温度でアリル基を有するモノマーと化学開始剤とを加え、よく混練し、均一に混ぜた後、この混合物からなる成形品を、化学開始剤が熱分解する温度まで上げている。

本発明に使用することができる化学開始剤は、熱分解により過酸化ラジカルを生成する過酸化ジクミル、過酸化プロピオニトリル、過酸化ペンソイル、過酸化ジ-*tert*-ブチル、過酸化ジアシル、過酸化ペラルゴニル、過酸化ミリストイル、過安息香酸-*tert*-ブチル、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリルなどの過酸化物触媒又はモノマーの重合を開始する触媒であればいずれでもよい。橋かけは、放射線照射の場合と同様、空気を除いた不活性雰囲気下や真空下で行うのが好ましい。

#### 【発明の効果】

##### 【0026】

上述したように、本発明の耐熱性架橋物は、生分解性脂肪族ポリエステル耐熱性を大幅に改善しているため、広い分野に適用可能となる。特に、本発明の耐熱性架橋物は、生分解性である点から自然界において生態系に及ぼす影響が極めて少ないことから、大量に製造、廃棄されるプラスチック製品全般の代替材料としての応用することができる。また、生体への影響がない点から、生体内外に利用される医療用器具への適用にも適した材料となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0027】

以下、本発明の実施形態を説明する。

実施形態の生分解性を有する耐熱性架橋物、ポリ乳酸100重量%にTAIC（トリアリルイソシアヌレート）を1.2～5重量%で配合している。

上記ポリ乳酸を溶解した状態でTAICを添加して混練し、この混合物を180℃で加圧加熱成形（熱プレス）した後、約100℃/分で急冷して常温として所要厚さのシートとして成形している。

該シートを空気を除いた不活性雰囲気中で、加圧電圧2MeV、電流値1mAで電子線を20～100kGyで照射し、TAICによりポリ乳酸の分子の架橋（橋架け）を進行させ、架橋終了状態で、ゲル分率を75%～95%としている。

##### 【0028】

上記耐熱性架橋物は、ポリ乳酸の融点である160℃よりも高温の180℃で、抗張力を20～100g/mm<sup>2</sup>で、且つ伸び率を100～30%とし、高温環境下で伸びが小さく抗張力を大とし、形状保持力を大としている。

##### 【0029】

なお、本発明の生分解性を有する耐熱架橋物は上記実施形態の限定されず、生分解性の原料の種類、アリル基を有するモノマーの種類および配合量を変えることで、電子線の照射量、該電子線の照射による架橋によるゲル分率を本発明の範囲内で変更しえる。

##### 【0030】

###### （実施例1）

脂肪族ポリエステルとして、微粉末状のポリ乳酸（三井化学製 レイシアH-100J）を使用した。ポリ乳酸を略閉鎖型混練機ラボプラストミルにて、180℃で融解させ、透明になるまで十分熔融混練した中に、アリル系モノマーの1種であるTAIC（日本化成株式会社製）をポリ乳酸に対して1.2重量%添加し、回転数20rpmで10分間良く練って混合した。

その後、この混練物を180℃熱プレスにて1mm厚のシートを作製した。

上記シートを、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器（加速電圧2MeV 電流量1mA）により電子線を20kGy～100kGy照射し、得られた放射線架橋物を実施例1とした。

##### 【0031】



(実施例 2～5)

T A I C の混合した濃度を 1.5 重量%、2 重量%、3 重量%、5 重量%としたこと以外は実施例 1 と同様にした。

【0032】

(比較例 1～5)

電子線照射量を 0 k G y ～ 10 k G y としたことから、実施例 1 ～ 5 と同様に、それぞれ比較例 1 ～ 5 とした。

(比較例 6)

また T A I C を混合しなかったことと、電子線照射量を 0 ～ 100 k G y としたことから、実施例 1 と同様に比較例 6 とした。

(比較例 7、8)

T A I C の混合した濃度を 0.5 重量%、1.0 重量%としたことから比較例 6 と同様にした。

【0033】

以上の実施例および比較例の製造条件を表 1 に示す。

【0034】

【表 1】

T A I C 濃度	電子線照射量	
	0 ~ 10 k G y	20 ~ 100 k G y
0 %	比較例 6	
0.5 %	比較例 7	
1.0 %	比較例 8	
1.2 %	比較例 1	実施例 1
1.5 %	比較例 2	実施例 2
2.0 %	比較例 3	実施例 3
3.0 %	比較例 4	実施例 4
5.0 %	比較例 5	実施例 5

## 【0035】

(実施例および比較例の評価)

各実施例および比較例について、(1) ゲル分率、および (2) 高温引張試験の評価を行った。結果をそれぞれ図 1、図 2 に示す。

## 【0036】

(ゲル分率評価)

各シートの所定量を 200 メッシュのステンレス金網に包み、クロロホルム液の中で 4 時間煮沸したのちに、クロロホルムに溶解したゾル分を除いて残ったゲル分を得る。50℃ 24 時間で乾燥してゲル中のクロロホルムを除去してゲル分の乾燥重量を測定し、以下の式でゲル分率を計算する。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{ゲル分乾燥重量}) / (\text{初期乾燥重量}) \times 100$$

## 【0037】

(高温引張試験評価)

幅 1 cm 長さ 10 cm の長方形に、サンプルを成型したのちに、180℃恒温槽内でチャック間 2 cm、引張速度 10 mm/分にて引っ張り、破断強度と破断伸びを測定した。測定はサンプルが該恒温槽内で同温度に達したあとに行った。

破断強度 ( $\text{kg/cm}^2$ ) = 破断時の引張強度 / (サンプル厚み × サンプル幅)

破断伸び (%) = (破断時のチャック間距離 - 2 cm) / 2 cm × 100

#### 【0038】

(実施例および比較例の評価結果)

各実施例および比較例の電子線の照射量と、ゲル分率と、モノマー濃度の関係を図 1 に示す。

#### 【0039】

図 1 に示すように、TAIC を添加しなかった比較例 6 には架橋反応が発生せずゲル分率は 0 であり、モノマー濃度を 0.5 重量%とした比較例 7 も照射量を多くしても、殆ど架橋せずゲル分率は最大 7% 程度であり、モノマー濃度を 1.0 重量%として比較例 8 もゲル分率は最大で 70% 程度であった。

また、比較例 1～5 では TAIC 濃度が 1.2 重量%以上でも、放射線照射量が 10 kGy 程度ではゲル分率が 12～67% であった。

実施例 1～5 では、ゲル分率はいずれの TAIC 濃度でも、電子線の照射量が 30～50 kGy で最大となり、ゲル分率は 75% を越え、実施例 4、5 では 95% に達していた。また、照射量を 20 kGy とすると、ピークの約 8 割～9 割の効果であることがわかった。さらに、実施例 1、2、3 では照射量が増えると、徐々にゲル分率は減少していき、グラフには例示しないが、150 kGy でピーク時のゲル分率の 6～5 割、200 kGy ではもはや 5 割り以下の 3 割程度まで低下した。

#### 【0040】

図 2 に各実施例と比較例の高温時の抗張力と電子線照射量との関係を示し、図 3 に電子線照射量と破断伸び率との関係を示す。

まず、比較例 1～5 のうち、電子線を照射しない 0 kGy とした比較例 6 は、融点 160℃を越える 180℃ではすべて溶融して柔らかくなって伸び、抗張力を発生することなく切れた。図 3 では破断伸びは便宜上グラフ外に無限大と表示したが、実際は測定不能であった。

#### 【0041】

10 kGy 照射時では、TAIC 濃度が 1.2 重量%未満の比較例 6～8 は依然強度（抗張力）が 0 であるが、実施例と同じ濃度である比較例 1～5 では抗張力が測定できる範囲になってくる。しかし、この時点では、図 3 に見るように伸びが大きい。すなわち、大きく変形して初めて抗張力が発生しており、実質的には容易に変形を起こす範囲となる。

#### 【0042】

さらに 20 kGy 以上の照射範囲、すなわち実施例 1～5 の範囲では、伸びが低下すると同時に抗張力が発生するようになり、抗張力 20～100 g/mm<sup>2</sup> で且つ伸び率が 100～30% であった。

本発明の目的が高温時の変形性を改善することにあることを考えると、伸びが小さく抗張力が大きいことが重要といえる。抗張力はゲル分率と同様に 20 kGy で高くなるが、ピークは 30～50 kGy で 100 kGy 以上では低下した。

#### 【0043】

比較例 7～8 では、特に図 3 に表す破断伸びが実施例 1～5 のように低い状態にならず、耐熱性が不十分であることがわかる。また TAIC を全く含まない比較例 6 では、いずれの照射量でも溶けて抗張力測定不能のため、図 2、3 への表示は略した。

#### 【0044】

上記実施例と比較例との高温時における抗張力と破断伸び率とより、本発明に係わる実施例では高温環境下において形状保持力が強く、容易に変形せず、耐熱性を有するものであることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

## 【0045】

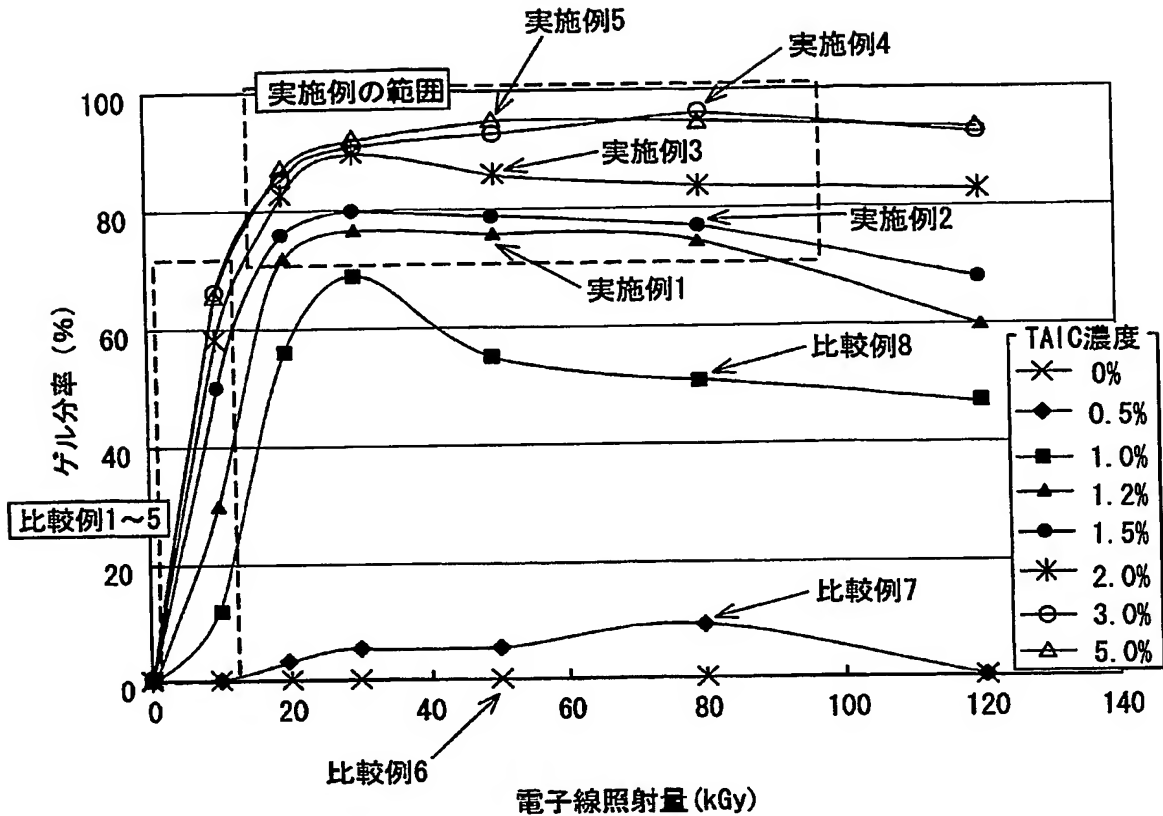
【図1】本発明の実施例1～5および比較例1～8についての電子線照射量とゲル分率の関係を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例1～5および比較例1～8についての180℃雰囲気下での引張試験における抗張力と電子線照射量の関係を示すグラフである。

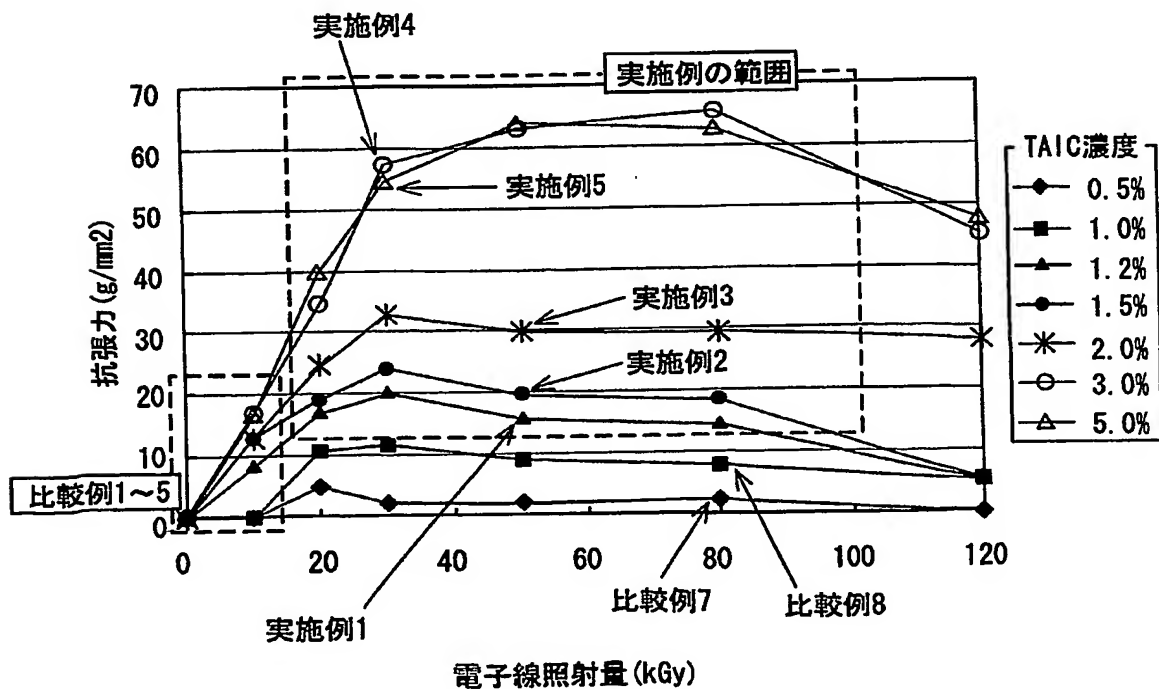
【図3】本発明の実施例1～5および比較例1～8についての180℃雰囲気下での引張試験における破断伸びと電子線照射量の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

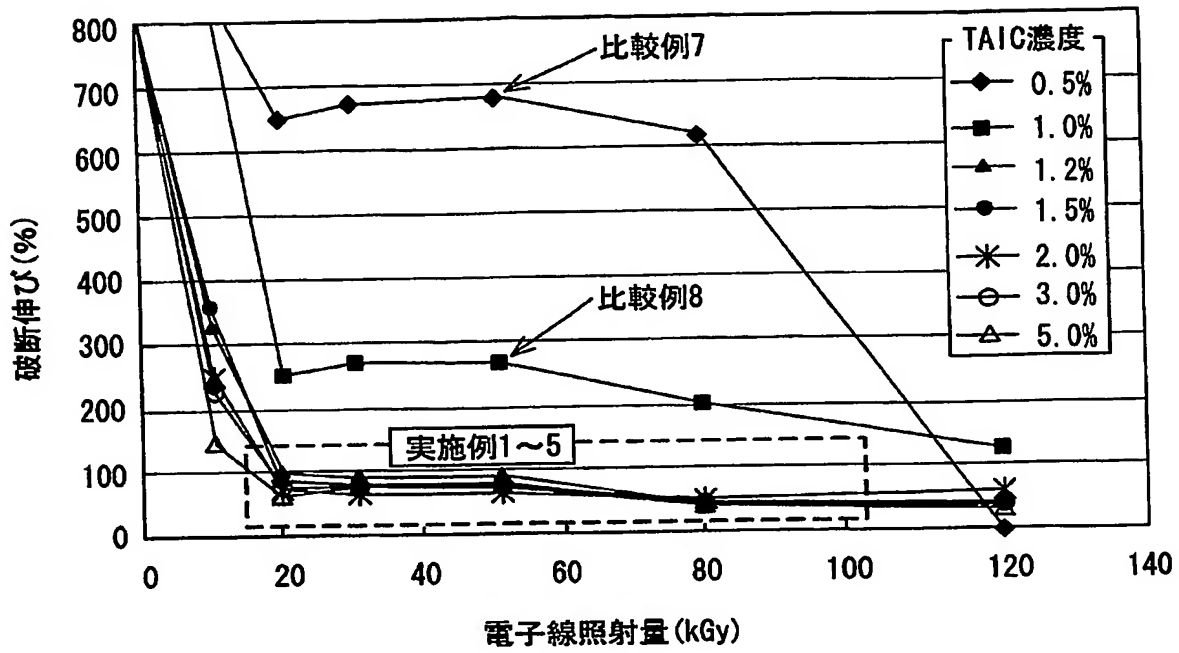
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性を有する架橋物において、高温環境下でも形状保持力を持たせ、耐熱性を有するものとする。

【解決手段】 生分解性脂肪族ポリエステル100重量%にアリル基を有するモノマー1.2～5重量%を混練し、この混練物を所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して橋架け反応を生じさせて、上記生分解性脂肪族ポリエステルのゲル分率が75%以上95%以下に架橋させている。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 4 8 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 0 9 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	千葉県柏市末広町 1 4 番 1 号
氏 名	日本原子力研究所



特願 2 0 0 3 - 3 6 4 8 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 9 1 0 9 9 0 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地

氏 名

住友電工ファインポリマー株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 4 年 2 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目 9 5 0 番地

氏 名

住友電工ファインポリマー株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**